

Patent number: JP2000347450

Publication date: 2000-12-15

Inventor: HASEGAWA HISAMI; SUGURO YOSHIHIRO; UEDA
HIDEYUKI; SUGIMOTO SHOICHI; MIYAMOTO
SATOSHI; UCHINOKURA OSAMU; KAJIWARA
TAMOTSU

Applicant: RICOH KK

Classification:

- international: G03G9/087; G03G21/10

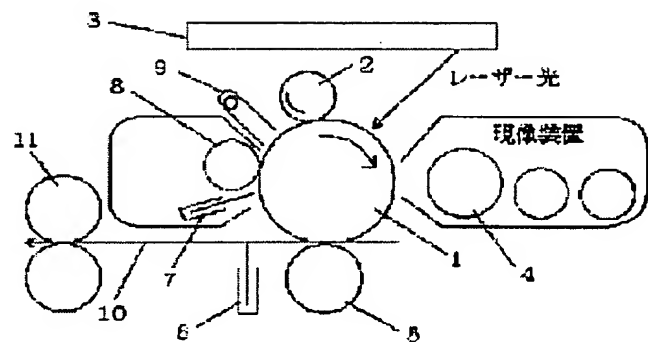
- european:

Application number: JP19990155103 19990602

Priority number(s): JP19990155103 19990602

Abstract of JP2000347450

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrostatic charge image developing toner and an image forming method using an external additive capable of executing a role as a transfer enhancing agent for a long time and exhibiting good transfer performance for a long time and preventing or restraining occurrence of releasing or sinking of the external additive and deterioration of a transfer device and causing image defects. **SOLUTION:** An image is formed by developing a latent image formed on a latent image holding substrate 1 with a developer and the developed image is electrostatically transferred to a transfer material 10 in the transfer device 5 in contact with the image holding substrate 1. The toner contained in the developer comprises at least a binder resin, a colorant and an external additive, and the toner contains a bisphenol A-PO adduct and a bisphenol A-EO adduct in a total amount of ≤ 2.0 weight %.



2005/11/02

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-347450

(P2000-347450A)

(43)公開日 平成12年12月15日(2000.12.15)

(51)Int.Cl.⁷

G 0 3 G 9/087

21/10

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

21/00

テ-マ-ト*(参考)

3 3 1 2 H 0 0 5

3 2 5 2 H 0 3 4

3 1 8

3 2 6

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平11-155103

(22)出願日 平成11年6月2日(1999.6.2)

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 長谷川 久美

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 勝呂 嘉博

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(74)代理人 100105681

弁理士 武井 秀彦

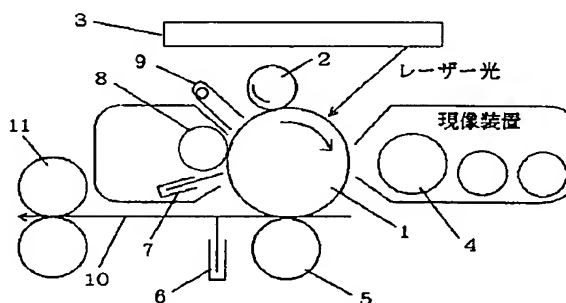
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電荷像現像トナー及び画像形成方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 用いられるトナーの外添剤が遊離又は埋没することなく、長期に転写向上剤としての役割を果たし、長期に良好な転写性を有し、また転写装置への劣化を防止又は抑制し、これによる画像欠陥が生じないトナー及び画像形成方法を提供する。

【解決手段】 潜像担持体上に潜像を現像剤により現像し、該潜像担持体と転写装置とが当接している転写工程を介して該現像画像を転写材へ静電転写する画像形成方法において、用いられる現像剤中のトナーは少なくとも結着樹脂と着色剤と外添剤からなり、該トナーはビスフェノールA-PO付加体とビスフェノールA-EO付加体の合計の含有量が2.0重量%以下であることを特徴とする画像形成方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 潜像担持体上に潜像を現像剤により現像し、該潜像担持体と転写装置とが当接している転写工程を介して該現像画像を転写材へ静電転写する画像形成方法において、用いられる現像剤中のトナーは少なくとも結着樹脂と着色剤と外添剤からなり、該トナーはビスフェノールA-P-O付加体とビスフェノールA-E-O付加体の合計の含有量が2.0重量%以下であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 潜像担持体上の残留トナーを除去するクリーニング工程にクリーニングブレードを用いる画像形成方法において、用いられるトナーは少なくとも結着樹脂と着色剤と外添剤からなり、該トナーはビスフェノールA-P-O付加体とビスフェノールA-E-O付加体の合計の含有量が2.0重量%以下であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項3】 転写後の静電潜像上の未転写の残留トナーをクリーニングして回収し、回収した該トナーを現像手段に供給するトナーリサイクルシステムを有する画像形成方法において、用いられるトナーは少なくとも結着樹脂と着色剤と外添剤からなり、該トナーはビスフェノールA-P-O付加体とビスフェノールA-E-O付加体の合計の含有量が2.0重量%以下であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項4】 潜像担持体上に潜像を現像剤により現像し、該潜像担持体と転写装置とが当接している転写工程を介して該現像画像を転写材へ静電転写する画像形成方法において、用いられる現像剤中のトナーは少なくとも結着樹脂と着色剤と外添剤からなり、該トナーの結着樹脂はポリエステル樹脂が50～80%、スチレンアクリル樹脂が20～50重量%からなり、ビスフェノールA-P-O付加体とビスフェノールA-E-O付加体の合計の含有量が2.0重量%以下であり、かつ、スチレンオリゴマーを100ppm以下含有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項5】 潜像担持体上の残留トナーを除去するクリーニング工程にクリーニングブレードを用いる画像形成方法において、用いられるトナーは少なくとも結着樹脂と着色剤と外添剤からなり、該トナーの結着樹脂はポリエステル樹脂が50～80%、スチレンアクリル樹脂が20～50重量%からなり、ビスフェノールA-P-O付加体とビスフェノールA-E-O付加体の合計の含有量が2.0重量%以下であり、かつ、スチレンオリゴマーを100ppm以下含有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項6】 転写後の静電潜像上の未転写の残留トナーをクリーニングして回収し、回収した該トナーを現像手段に供給するトナーリサイクルシステムを有する画像形成方法において、用いられるトナーは少なくとも結着樹脂と着色剤と外添剤からなり、該トナーの結着樹脂は

ポリエステル樹脂が50～80%、スチレンアクリル樹脂が20～50重量%からなり、ビスフェノールA-P-O付加体とビスフェノールA-E-O付加体の合計の含有量が2.0重量%以下であり、かつ、スチレンオリゴマーを100ppm以下含有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項7】 請求項1乃至6のいずれか1に記載の画像形成方法に用いられることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項8】 請求項7に用いられるトナーに使用される樹脂が、ビスフェノールA-P-O付加体とビスフェノールA-E-O付加体の合計が2.0重量%以下含有することを特徴とするポリエステル樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法における画像形成方法、及び該方法に用いられる静電荷像現像用トナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子写真法は、感光体等に静電潜像を形成する工程、該静電潜像をトナーを用いて現像する工程、感光体上のトナーを紙、シート等の転写材に転写する工程、熱、溶剤、圧力等を利用して定着し、永久画像を得る工程よりなり、またその際、感光体上に残留したトナーをクリーニングする、クリーニング工程を含むものである。したがって、複写物を得るに際しては、各工程が種々の条件を満たしていることが必要となる。殊に、前記工程のうち転写工程は、転写材付近で均一な転写電場を形成することが重要であり、従来より機構が簡単で低コストである等の理由によりコロトロン方式が広く用いられている。

【0003】しかしながら、コロトロン方式は、機構が簡単で、低コストであるという利点がある一方で、放電時にオゾンが発生させるという問題があり、このオゾンには、人体に有害で厳しく規制されているだけでなく、感光体を汚染することにより像抜け等の弊害がある。さらに、この方式は高電圧の電源を必要とし、また、トナー、シリコンオイル等付着物や放電生成物の定期的な清掃、断線時の交換等のメンテナンスが必要である等様々な問題点を有する。したがって、従来よりオゾンの発生のない、またメンテナンスを必要としない、更には低電圧化を目的として、これらを可能にするバイアスロール方式による転写方式が検討されてきている。ところが、この転写方式では、転写電場が、転写材とバイアスロールが接触することにより形成されるため、転写が行なわれるためには、これらが線圧が5g/cm以上の圧力で接触していることが必要になる。転写材及びバイアスロール間に圧力が加われば、転写材と感光体、更には感光体上のトナー像にも圧力が加かってしまい、そのために像中のトナー粒子間で凝集が起こったり、また、ト

10

20

30

40

50

ナー像の感光体への付着（若しくは固着）等が発生し、トナー像の転写が阻害され、若しくは全く転写されず転写材上の画像に欠落を生じる現象、すなわち、「画像中抜け」が起りやすい。

【0004】通常現像では、線画像の場合は、像の内部のトナー層が厚くなり、ソリッド画像の場合は、エッジ部のトナー層が厚くなる。このため画像中抜けは線画像の場合は主に画像の中心部に生じ、ソリッド画像の場合はエッジ部及びその近傍に生じやすくなる。また、この現象の発生程度は、転写材の厚みや表面性にも影響される。すなわち、転写材の厚みが厚い場合には、感光体上のトナー像の受ける圧力が大きくなり、トナー像に凝集、付着等が起りやすく、また転写材表面の平滑度が高い場合には、例えばOHPシート等では、トナー粒子と転写材間の付着力が小さくなり、画像中抜けが発生しやすくなる。

【0005】従来より、転写効率を上げる手段として種々の助剤をトナー粒子へ外部添加し、感光体表面及びトナー粒子間の付着力を低下させる方法が提案されている。例えば、特開昭59-226355号公報、特開昭61-23160号公報、特開昭63-11875号公報、特開平2-1870号公報、特開平2-90175号公報等では、シリカ、チタニア、アルミナ等の無機化合物の外部添加が検討されている。これらの公報に記載された方法は、非接触で転写を行なう場合は、粒径等を規定し、トナー粒子と感光体の間に適度な空隙を設けることにより、転写性に対し、ある程度の効果が見込まれる。しかしながら、バイアスロールに接触させて転写を行なう場合には、シリカ、チタニア、アルミナ等の無機化合物が硬質であるため、圧力を受けるとトナーに埋没してしまい転写向上剤としての役割をはたさなくなってしまう。さらに、画像中抜けにより、トナー像の一部が感光体上に残留した場合、同時に埋没した無機微粉末も残ることになり、これらが感光体表面層にへこみや傷を発生させる原因にもなる。

【0006】また、特開昭63-279264号公報では、脂肪酸金属塩及び樹脂の混合微粉末を外部添加し、助剤が高ストレスを受けずに安定に供給するという手法が開示されている。しかしながら、この手法をバイアスロールによる転写に用いた場合、滑剤効果のある助剤を外部添加することにより、画像中抜けに対してある程度の改善が見られるものの、その効果は充分ではなく、さらには、混合微粉末中の樹脂成分が感光体に付着する等の問題がある。

【0007】これらの転写向上手段に対し、特開平3-121462号公報には、バイアスロールによる転写においてシリコンオイルまたはシリコンワニスで処理された微粉末を外部添加することにより画像中抜けを抑制する方法が提案されている。この方法では、初期には効果があるものの、長期使用では、特に高温高湿環境下

における普通紙の使用および低温低湿環境下におけるOHPシートの使用に際して、画像中抜けが発生しやすくなる。さらに、低温低湿環境で長期保管下の場合、高帯電になりすぎ現象不良となって画像濃度が低下する傾向にあり、実用上問題となる場合がある。また、上記の材料で処理された微粉末を用いたトナーは、高温高湿環境で長期使用した場合、感光体の傷による黒点を生じる場合がある。

【0008】また、近年静電複写方式における乾式現像法は、従来のように複写機に用いられるだけでなく、プリンター、ファクシミリ、更には複写機との複合機等のパーソナルコピーの分野で多く使用されるようになってきている。このため、装置自体の小型化、軽量化、さらに省資源化やリサイクル等のエコロジー対応がより強く求められている。これらの要求に対応するために、種々の改善された画像形成方法が提案され、また、新規な画像形成方法の研究開発が検討されている。現在、二成分現像方式は、最も広く用いられている画像形成方法であるが、現像剤中のトナーのみが消費されて、トナーの濃度割合が低下する方式であるため、トナーとキャリアとの混合割合を一定に保つようにトナーを補給しなければならない。そのため、現像装置が大型化するという欠点があり、小型化等の要求を十分に満たすことはできない。一方、一成分現像方式は上記の欠点がないために、装置の小型化、軽量化には有利であるが、近年の超小型化等の要求に十分対応できる技術は達成されていない。

【0009】一般に、現像装置をより小型化するためには、装置構成部材の小型化が必要であり、特に、潜像担持体及び現像剤担持体の小径化、薄肉化が重要となる。しかし、現像担持体の径を小さくすることは、その曲率が大きくなることから、トナー帯電付与領域が非常に狭くなり、トナーが帯電し難くなって、帯電の立ち上りが遅くなるという問題が発生する。また、像担持体及び現像剤担持体の径を小さくすると、現像領域が狭くなるために画質、濃度が低下するという問題が生じる。

【0010】現像装置の小型化のために、現像機だけでなく各構成装置についても、小型化の研究が行われている。特に、クリーニング機構には、小型化のためにクリーニングブレード方式が採用される。しかしながら、潜像担持体の小径化及び薄肉化は、従来の現像装置と比較して、潜像担持体とクリーニングブレードの使用頻度が増加するために、これらの摩耗等の問題が発生することになる。さらに、潜像担持体を薄肉化した場合には、潜像担持体の強度が弱くなるため、クリーニングブレードの圧力を低下させないと潜像担持体に歪みが起り、部分的に圧力が強くなって局所的にコメット及びフィルミングが生じるという問題がある。また、クリーニングブレードの圧力を低下させることは、クリーニング不良等の問題が生じてくる。

【0011】特開平6-110324号公報には、直径

10

20

30

40

50

7～15mm、400G以上の現像剤担持体及び14～29mmの潜像担持体を使用し、残留磁化、帯電量及び粒度分布を規定したトナーを用いる画像形成方法が提案されている。この画像形成方法は、画像形成装置の小型化が達成され、十分な画像濃度が得られるとともに、カブリの無い高品位の画質を得るには確かに効果的である。しかしながら、この方法は、クリーニングブレードの圧力が1～5g/cmであり、小径スリーブの場合では圧力が弱く、クリーニング不良を生じる。

【0012】また、特開平6-67452号公報には、現像から転写までの間の距離及び現像からクリーニングまでの間の距離が短い装置を使用し、トナーの粒子径、帯電量を規定することにより、良好な転写性、クリーニング性を得るという技術が開示されている。この方法は、画像形成装置の小型化、高速化が達成されて、良好な転写性、クリーニング性を得るには効果的である。しかしながら、この場合にも、クリーニングブレードの圧力が高いために、依然として上記した問題を有している。

【0013】さらに、スマッジ及びオフセット現像を防止するために、ワックスを含有するトナーを用いた場合には、トナーの融着が発生し、クリーニング性が悪化するという問題がある。このようなポリオレフィンを含むトナーは、トナー相互間の付着力または層形成部材や現像剤担持体との相互作用が大きいため、クリーニング性が低下する傾向があり、また、この小型で高速の画像形成装置は、潜像担持体の使用頻度が高くなることから、トナー融着を十分に防止することができない。また、これらの方法では、クリーニングブレードと潜像担持体との間に現像剤が挟まれてクリーニング性能が低下するとともに、現像領域が狭いために画質の維持性等に問題を有している。

【0014】また、現在において、ある画像情報から可視画像を形成する方法として、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等のように静電潜像を経由する方法が広く利用されている。

【0015】例えば電子写真法においては、光導電性材料よりなる感光層を有してなる潜像担持体に一樣な静電荷が付与された後、像露光により当該潜像担持体の表面に原稿に対応した静電潜像が形成され、この静電潜像が現像剤により現像されてトナー像が形成される。このトナー像は紙等の転写材に転写された後、加熱あるいは加圧等により定着されて複写画像が形成される。一方、定着工程後の潜像担持体は、除電され、次いで転写されずに潜像担持体上に残留したトナーがクリーニングされたうえ、次の複写画像の形成に供される。

【0016】しかして、トナー像の転写工程においては、トナー像を構成するトナーの全部が転写材に転写されるものでもなく、通常は潜像担持体にトナーの一部が残留する。したがって、潜像担持体に供給されたけれど

も現実には可視画像の一部として消費されなかったトナーを回収して再使用すれば非常に経済的であり、このような観点から、転写部の下流側にクリーニング部を設けてトナーを回収し、この回収したトナーを再び現像部に供給するようにした、いわゆるトナーのリサイクルシステムを採用した画像形成方法が提案された。斯かるトナーのリサイクルシステムに適用されるトナーにおいては、特に、①トナーの耐久性が十分であること、②回収したトナーの現像器への搬送性が良好なことが要求される。

【0017】一方、トナー流動性を高めるために、従来、無機微粒子をトナーに添加混合する技術が知られているが（特開昭46-5782号公報、特開昭48-47346号公報、特開昭62-180376号公報等参照）、斯かるトナーでは無機微粒子のトナー粒子表面に対する付着力が弱いため、無機微粒子がトナー粒子表面から遊離して存在するようになり、その結果、例えば転写工程においてコロナ放電により静電転写すると、トナー粒子よりも無機微粒子が優先的に転写され、そのため潜像担持体上の残留トナーにおいては無機微粒子の存在割合が大幅に減少して回収トナーの流動性が低下し、結局トナーのリサイクルを円滑に遂行することができない問題点がある。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明は上記のような従来技術の欠点を改善することを目的としている。すなわち、本発明の第1の目的は、潜像担持体上に潜像を現像剤により現像し、該潜像担持体と転写装置とが当接している転写工程を介して該現像画像を転写材へ静電転写する画像形成方法において、用いられるトナーの外添剤が遊離又は埋没することなく、長期に転写向上剤としての役割を果たし、長期に良好な転写性を有し、また転写装置への劣化を防止又は抑制し、これによる画像欠陥が生じないトナー及び画像形成方法を提供することにある。また、本発明の第2の目的は、クリーニングブレードの劣化を防止又は抑制することができるため、画像欠陥のないトナー及び画像形成方法を提供することにある。更に、本発明の第3の目的は、トナーの凝集が発生せず、トナーリサイクル性に優れ、長期に安定した画像を提供することができるトナー及び画像形成方法を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、現像剤中のトナーのバインダーレジンに、ある限定をすることで上記課題を達成できるトナー及び画像形成方法を提供できることを見い出した。すなわち、上記課題は、本発明の（1）「潜像担持体上に潜像を現像剤により現像し、該潜像担持体と転写装置とが当接している転写工程を介して該現像画像を転写材へ静電転写する画像形成方法において、

用いられる現像剤中のトナーは少なくとも結着樹脂と着色剤と外添剤からなり、該トナーはビスフェノールA-P-O付加体とビスフェノールA-E-O付加体の合計の含有量が2.0重量%以下であることを特徴とする画像形成方法」、(2)「前記結着樹脂として少なくともポリエステル樹脂が用いられることを特徴とする前記第

(1)項記載の画像形成方法」、(3)「潜像担持体上の残留トナーを除去するクリーニング工程にクリーニングブレードを用いる画像形成方法において、用いられるトナーは少なくとも結着樹脂と着色剤と外添剤からなり、該トナーはビスフェノールA-P-O付加体とビスフェノールA-E-O付加体の合計の含有量が2.0重量%以下であることを特徴とする画像形成方法」、(4)

「前記結着樹脂として少なくともポリエステル樹脂が用いられることを特徴とする前記第(3)項記載の画像形成方法」、(5)「転写後の静電潜像上の未転写の残留トナーをクリーニングして回収し、回収した該トナーを現像手段に供給するトナーリサイクルシステムを有する画像形成方法において、用いられるトナーは少なくとも結着樹脂と着色剤と外添剤からなり、該トナーはビスフェノールA-P-O付加体とビスフェノールA-E-O付加体の合計の含有量が2.0重量%以下であることを特徴とする画像形成方法」、(6)「前記結着樹脂として少なくともポリエステル樹脂が用いられることを特徴とする前記第(5)項記載の画像形成方法」、(7)「潜像担持体上に潜像を現像剤により現像し、該潜像担持体と転写装置とが当接している転写工程を介して該現像画像を転写材へ静電転写する画像形成方法において、用いられる現像剤中のトナーは少なくとも結着樹脂と着色剤と外添剤からなり、該トナーの結着樹脂はポリエステル樹脂が50~80%、スチレンアクリル樹脂が20~50重量%からなり、ビスフェノールA-P-O付加体とビスフェノールA-E-O付加体の合計の含有量が2.0重量%以下であり、かつ、スチレンオリゴマーを100ppm以下含有することを特徴とする画像形成方法」、

(8)「潜像担持体上の残留トナーを除去するクリーニング工程にクリーニングブレードを用いる画像形成方法において、用いられるトナーは少なくとも結着樹脂と着色剤と外添剤からなり、該トナーの結着樹脂はポリエステル樹脂が50~80%、スチレンアクリル樹脂が20~50重量%からなり、ビスフェノールA-P-O付加体とビスフェノールA-E-O付加体の合計の含有量が2.0重量%以下であり、かつ、スチレンオリゴマーを100ppm以下含有することを特徴とする画像形成方法」、(9)「転写後の静電潜像上の未転写の残留トナーをクリーニングして回収し、回収した該トナーを現像手段に供給するトナーリサイクルシステムを有する画像形成方法において、用いられるトナーは少なくとも結着樹脂と着色剤と外添剤からなり、該トナーの結着樹脂はポリエステル樹脂が50~80%、スチレンアクリル樹脂が20~50重量%からなり、ビスフェノールA-P-O付加体とビスフェノールA-E-O付加体の合計の含有量が2.0重量%以下であり、かつ、スチレンオリゴマーを100ppm以下含有することを特徴とする画像形成方法」によって達成されることを見出した。

【0020】また、上記課題は、本発明の(10)「前記(1)乃至(9)項のいずれか1に記載の画像形成方法に用いられることを特徴とする静電荷像現像用トナー」、(11)「前記(10)項に用いられるトナーに使用される樹脂が、ビスフェノールA-P-O付加体とビスフェノールA-E-O付加体の合計が2.0重量%以下含有することを特徴とするポリエステル樹脂」によって達成されることを見出した。

【0021】以下、本発明を詳細に説明する。接触転写方法において、外添剤がトナーに埋没したり、遊離することなく、長期に転写向上剤として外添剤が十分な役割を果たすためには、トナー中に含まれる残存モノマーであるビスフェノールA-P-O付加体とビスフェノールA-E-O付加体の合計の含有量が2.0重量%以下であることが良いことが判明した。これは混合工程時にトナーと添加剤を混合機の機械的強度により付着させる際に、混合時のエネルギーにより発生する熱で残存モノマーであるビスフェノールA-P-O付加体とビスフェノールA-E-O付加体が溶融してしまうため外添剤が埋没してしまうためであると考えられる。経時においてや、複写機実機内にて稼動時においては、発生する熱や圧力によりビスフェノールA-P-O付加体とビスフェノールA-E-O付加体がポリマー表面を溶かしてしまうため外添剤が埋没してしまう。つまり、これらが2.0重量%以下であることにより上記の不具合が改善され、更に、混合工程時の機械的強度を強くすることができるため、トナーと外添剤の付着力が増大し、経時で遊離することを防止することができ、長期に良好な転写性を維持するトナー及び画像形成方法を得ることが可能となる。

【0022】更に、トナー中に含まれるビスフェノールA-P-O付加体とビスフェノールA-E-O付加体の合計の含有量が2.0重量%以下であることにより、接触転写装置、つまり転写ローラーや転写ベルトへの劣化が防止できる。これらは一般的に弾性層を有しているが、複写機実機内においては稼動時の熱の発生によりトナー中のビスフェノールA-P-O付加体やビスフェノールA-E-O付加体がガス化し、転写体に直接触れてしまうため、弾性層が劣化してしまうと考えられる。これらが、2.0重量%以下であることにより転写ローラーや転写ベルトへの弾性層への劣化が防止でき、長期に良好な転写性を維持するトナー及び画像形成方法を提供することができる。

【0023】更に、これによりクリーニングブレードの劣化を防止することができる。それは、1つにはトナー中のビスフェノールA-P-O付加体やビスフェノールA-E-O付加体の合計の含有量が2.0重量%以下であることにより、接触転写装置、つまり転写ローラーや転写ベルトへの劣化が防止でき、長期に良好な転写性を維持するトナー及び画像形成方法を提供することができる。

【0024】更に、これによりクリーニングブレードの劣化を防止することができる。それは、1つにはトナー中のビスフェノールA-P-O付加体やビスフェノールA-E-O付加体の合計の含有量が2.0重量%以下であることにより、接触転写装置、つまり転写ローラーや転写ベルトへの劣化が防止でき、長期に良好な転写性を維持するトナー及び画像形成方法を提供することができる。

—EO付加体が2.0重量%以下であることにより、転写性が向上するためにクリーニングされる残留トナー量を減少できるので、ブレードへの負荷を減少することができるためである。もう1つは、ブレードも上記転写材同様弾性を有する材質から構成されているため、2.0重量%以下であることにより弾性材質への劣化が防止できるためである。これによりクリーニングブレードの劣化を防止することができ、長期に良好なクリーニング性を維持するトナー及び画像形成方法を提供することができる。

【0024】更に、本発明のトナーはトナーリサイクルシステムに最適である。1つは転写性が向上するために、残留リサイクルされるトナー量を減少させることができるためである。もう1つは、ビスフェノールA-PO付加体とビスフェノールA-EO付加体が2.0重量%以下であることにより、これらがポリマー表面を溶かしてしまうことを防止でき、トナーの凝集を防止または制御することができるため、リサイクルトナーの現象部への搬送性が良好となるためである。もう1つは、上述のように複写機実稼働時内において、添加剤の遊離、埋没を防止することができるため、リサイクルトナーに対しても添加剤の存在割合を一定に保ち、適正な流動性を維持することができるからである。これによりトナーリサイクル性が良好なトナー及び画像形成方法を提供することができる。

【0025】更に、上記トナーの結着樹脂をポリエステル樹脂が50～80重量%、スチレンアクリル樹脂が20～50重量%からなり、ビスフェノールA-PO付加体とビスフェノールA-EO付加体の合計の含有量が2.0重量%以下であり、且つ、スチレンオリゴマーを100ppm以下含有することにより、特に高温高湿環境において、更に上述の転写性、クリーニング性、トナーリサイクル性を向上することができる。これは1つには、スチレンアクリル樹脂を含有することにより高温高湿環境下の帯電量の低下を防止できるため、転写性を向上できるためである。もう1つはポリエステル樹脂よりも、スチレンアクリル樹脂のほうが強度として硬いため、トナーの硬さが増して、更に混合時の機械的攪拌力を上げることができるため、更にトナーと外添剤の付着力を増大することができるため、更なる添加剤の遊離、埋没の防止ができるためである。その含有比率はポリエステル樹脂が50～80重量%、スチレンアクリル樹脂が20～50重量%であることがよい。スチレンアクリル樹脂が20重量%未満であるとその効果が少なく、50重量%を超えると定着性等他のトナー特性に副作用が発生するためである。さらにスチレンオリゴマーを100ppm以下含有することがよい。スチレンオリゴマーとは重合度の低い重合体のことを示す。100ppmを超えてしまうと、これによる添加剤の埋没が発生してしまうからである。100ppm以下であればその影響はない。

【0026】以上、上述のトナーに使用される樹脂は、ビスフェノールA-PO付加体とビスフェノールA-EO付加体の合計の含有量が2.0重量%以下であることにより、上述のトナーを容易に得ることができる。2.0重量%を超えてしまうとトナー化する際に脱気等の装置が必要となり、生産性、コスト性に劣ってしまうからである。

【0027】次に、本発明におけるビスフェノールA-PO付加体とビスフェノールA-EO付加体、スチレンオリゴマーの定量方法を示す。本定量は島津製作所製QP-5000によりガスクロマトグラフ質量分析法(GC-MS法)により定量される。測定条件は以下のとおりである。

【0028】<測定条件>

イオン源:EI 70eV

検出器:ブリッド付円筒四重極 オフアキス2次電子倍增管

質量範囲:M/Z 29～700

カラム:DB-5 (L=30m, I.D=0.25mm, Film=0.25μm)

カラム温度:50℃(Hold=1min)～300℃、10℃/min昇温

気化室温度:350℃

カラム圧力:He 100(Hold=1min)～150℃、2kPa/min昇圧

【0029】

【発明の実施の形態】次に、本発明における画像形成方法の一例を具体的に説明する。なお、本発明は以下に示す例に限定されるものではない。図1は、本発明の画像形成方法を実施するための画像形成装置の主要部断面図である。ドラム状の像担持体(1)の周囲に帯電ローラ(2)、像露光系(3)、現像ローラ(4)、転写ローラ(5)、分離チャージャー(6)、クリーニング前チャージャー(7)、クリーニングブレード(8)、除電ランプ(9)が配置されており、以下の動作で画像形成を行なう。なお、この例においては、画像形成の一連のプロセスはネガポジプロセスで行なう。有機光導電層を有する感光体(OPC)である像担持体(1)は除電ランプ(9)で除電され、帯電ローラ(2)で一様に負に帯電(−700V)され、レーザー光学系(3)により照射されるレーザー光で潜像形成(露光部電位は−100V)が行なわれる。レーザー光は半導体レーザーから発せられて、高速で回転する六角柱の多面鏡(ポリゴンミラー)によって像担持体(1)表面を像担持体(1)の回転方向に走査する。像担持体(1)はレーザー光の走査速度に比較して極めて低速で回転するため、レーザー光は像担持体(1)の表面全体を走査できる。

【0030】そのようにして形成された潜像が現像ローラ(4)の磁気ブラシにより現像(印加電圧は−550V)されトナー像が形成される。用いられる現像剤は非

磁性トナーと磁性キャリアからなる二成分現像剤である。一方、転写紙（転写材料）が図示していない給紙機構から給送され、図示していない上下一對のレジストローラで画像先端と同期をとって像担持体（1）と転写ローラ（5）との間に給送され、トナー像が転写される。このとき転写ローラ（5）に印加される転写バイアスは+950Vである。その後、転写シート（例えば紙）（10）は、像担持体（1）より分離された後、定着装置（11）を経てコピーとして排出される。

【0031】現像ローラ（4）で現像されたトナーはほぼ全てマイナス極性に帯電されているが、転写ローラ（5）ではプラス電荷が供給されるため、転写残りトナーの一部には転写ローラ（5）から電荷が注入されて、プラス極性のトナーになる。これらのトナーに対してクリーニング前チャージャー（7）（以下PCCという）がマイナスコロナを供給し、トナーはマイナスに再帯電する。このようにトナーにおける電荷は外部の電位差、チャージによりすばやくその帯電挙動を変化させることが必要であり、トナーの外部電場に対する帯電挙動の応答速度がプロセス全体の速度向上や、画像の安定性に必要である。以上のような動作で画像が形成される。

【0032】1枚分の画像が形成されると、クリーニングローラ（8）は回転方向及び速度の少なくとも一方が切り替わり、同時に負極性のバイアスが印加され、回収したトナーが像担持体（例えば感光体）（1）に排出される。排出されたトナーは感光体（1）の回転に伴って現像領域に搬送される。なお、帯電ローラ（2）は感光体（1）から離れていることが望ましい。現像ローラ（4）には正極性のバイアスが印加される。現像領域では、磁気ブラシが感光体（1）上のトナーに衝撃力を与え、バイアスによりトナーを回収する。以上の動作によりトナーのリサイクルが実現される。

【0033】本発明において使用できるバインダー樹脂は公知のものが全て使用できる。例えば、本発明においてバインダーとして用いるポリエステル樹脂は、アルコール成分とカルボン酸成分との縮重合によって得られるが、用いられるアルコール成分としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブテンジオール等のジオール類、1, 4-ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキササン、及びビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、その他の二価のアルコール単量体を挙げることができる。また、カルボン酸成分としては、例えばマレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、これらの酸無水物又は低級アルキルエステル、リノレイン酸の二量体、その他の

二価の有機酸単量体を挙げることができる。

【0034】また、本発明において用いるポリエステル樹脂は、以上の二官能性単量体のみならず、三官能以上の多官能性単量体によるカルボン酸成分として、三価以上の多価カルボン酸単量体又はその酸無水物を含有する重合体である。かかる多官能性単量体である三価以上の多価カルボン酸単量体としては、例えば1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシルプロパン、テトラ（メチレンカルボキシル）メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、エンボール三量体酸、及びこれらの酸無水物、その他を挙げることができる。

【0035】本発明に使用される三価以上の多価アルコールは一般に三価以上の多価アルコールとして知られているものであればよい。例えばグリセリン、1, 1, 1-トリメチロールエタン、1, 1, 1-トリメチロールプロパン、1, 1, 1-トリメチロールブタン、ペンタエリスリトール、1, 1, 2, 2-テトラメチロールエタン、1, 1, 3, 3-テトラメチロールプロパン、ソルビトール、及びポリビニルアルコール等が挙げられる。これらは1種若しくは2種以上の混合系で使用される。

【0036】本発明のトナー粒子に使用される結着樹脂の一例としては、ポリスチレン、ポリ-p-クロロスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン/p-クロロスチレン共重合体、スチレン/プロピレン共重合体、スチレン/ビニルトルエン共重合体、スチレン/ビニルナフタレン共重合体、スチレン/アクリル酸メチル共重合体、スチレン/アクリル酸エチル共重合体、スチレン/アクリル酸ブチル共重合体、スチレン/アクリル酸オクチル共重合体、スチレン/メタクリル酸メチル共重合体、スチレン/メタクリル酸エチル共重合体、スチレン/メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン/α-クロルメタクル酸メチル共重合体、スチレン/アクリロニトリル共重合体、スチレン/ビニルメチルケトン共重合体、スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/イソプレン共重合体、スチレン/マレイン酸共重合体等のスチレン系共重合体；ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル系単重合体やその共重合体；ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル等のポリビニル誘導体；ポリエステル系重合体、ポリウレタン系重合体、ポリアミド系重合体、ポリイミド系重合体、ポリオール系重合体、エポキシ系重合体、テルペン系重合体、脂肪族又は脂環族炭化水素樹

脂、芳香族系石油樹脂等が挙げられ、単独或いは混合して使用できるが特にこれらに限定するものではない。中でも、スチレン-アクリル系共重合樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリオール系樹脂より選ばれる少なくとも1種以上であることが、結着性、電気特性、コスト面等からより好ましいものである。

【0037】また、本発明のトナー粒子に使用される着色剤としては、従来からトナー用着色剤として使用されてきた顔料及び染料の全てが適用される。具体的には、カーボンブラック、ランプブラック、鉄黒、群青、ニグロシン染料、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ローダミン6Cレーキ、カルコオイルブルー、クロムイエロー、キナクリドンレッド、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料等、従来公知の顔染料類を単独或いは混合して用いることができる。

【0038】また、本発明のトナー粒子に使用される離型剤としては、固形シリコンワニス、高級脂肪酸高級アルコール、モンタン酸ワックス、酸化ライスワックス、低分子量ポリエチレンワックス、低分子量ポリプロピレンワックス、カルナウバワックス、パラフィンワックス、エステル系ワックス、アミド系ワックス、ビスアミド系ワックス、部分ケン化エステルワックス等が挙げられる。これらの離型剤の使用量は、トナーに含有される樹脂成分に対し、1~20重量部、好ましくは3~10重量部である。

【0039】また、本発明のトナー粒子に使用される添加剤としてはシリカ、アルミナ、チタニア、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化セリウム、三酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸、硬化ヒマシ脂等が挙げられる。これらの添加剤の使用量はトナーに含有される樹脂成分に対し、0.1~5重量部、好ましくは0.3~2重量部である。

【0040】帯電制御剤としては、ニグロシン染料、脂肪酸変性ニグロシン染料、含金属ニグロシン染料、含金属脂肪酸変性ニグロシン染料、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯体等を使用することができ、通常、トナー中に0~20重量%使用する。

【0041】以上のような結着樹脂、着色剤及び/又は磁性粉、並びに必要に応じて帯電制御剤、その他の添加剤と適宜溶融混合して静電荷像現像用トナーとすることができる。

【0042】本発明のトナーの製造方法としては、上記記載の樹脂、その他必要に応じて着色剤、帯電性御剤、離型剤、磁性体等をミキサー等で混合した後、熱二本ロールやエクストルーダー等の混練機にて溶融混練して、冷却固化し、これをジェットミル等の粉碎機で粉碎し、

分級する。その後、ミキサー等で混合することにより得られる。

【0043】本発明のトナーは乾式一成分系現像剤及び二成分系現像剤のいずれにも使用できる。一成分系現像剤の場合の磁性体としては、フェライト、マグネタイト等をはじめとする鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性を示す元素を含む合金、或いは化合物又は強磁性元素を含まないが適当に熱処理することによって強磁性を示すようになった合金、例えばマンガン-銅-アルミニウム或いはマンガン-銅-スズ等のマンガンを銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、又は、二酸化クロム等を挙げることができる。磁性体は平均粒径0.3~30 μm の微粉末の形でバインダー樹脂中に均一に分散される。磁性体粒子の含有量はトナー中20~70重量%、好ましくは40~70重量%が望ましい。二成分系現像剤におけるトナーとしては、一般に用いられているのと同様に着色剤、結着樹脂及び荷電制御剤を主成分としたもので構成される。

【0044】本発明に係るトナー組成物は任意の周知のトナー混合方法及び粉碎法によって作られる。例えば、全ての成分をそれぞれ所定量で配合し、混合し、かつ粉碎することによって全成分を十分に混合し、次いで得られた混合物を微粉化する。トナー粉末を形成する他の周知の方法においては着色剤、樹脂及び溶媒をボールミルにかけ、そのトナー調合物混合物を噴霧乾燥させる。

【0045】本発明に係るトナー組成物をカスケード現像法、磁気ブラシ現像法、O-シェル現像法等によって使用するためには、該組成物は重量百分率で表わした平均粒度が約30 μm 以下でなければならず、最適結果を生むためにはこの平均粒度が約4~20 μm の間にあることが望ましい。粉末現像法において使用するためには1 μm よりも僅かばかり小さい粒径のものが望ましい。

【0046】カスケード現像法、磁気ブラシ現像法、O-シェル現像法等で使用される被覆されたキャリア及び被覆されていないキャリアは周知であるが、トナー粉末がキャリア粒子に付着してそれらを包囲するようにキャリア粒子がトナー粉末と密接に接触させられる時に、トナー粉末がキャリア粒子の電荷とは反対極性の電荷を獲得するものであればキャリア粒子は任意の適当な材料で形成されてもよい。したがって、本発明に係るトナー組成物は、従来の光導電性表面を含んだ任意の適当な静電潜像を帯びた表面上で静電潜像を現像するために通常のキャリアと混合して使用される。

【0047】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、本発明はこれら実施例及び比較例に限定されるものではない。冷却管、攪拌器、ガス導入管及び温度計を取り付けた3Lのフラスコにイオン交換水及びモノマーを仕込む。その処方例を表1に、実施例A-1、A-2、比較例B-1、B-2として記す。液は攪拌しな

から加熱し、規定の反応温度まで昇温し、反応を行なっ *【0048】
た。得られた重合物は水洗いし、常温10トールにて乾 【表1】
燥し、揮発分1%以下の粉状粉体を得た。 *

	実施例		比較例	
	A-1	A-2	B-1	B-2
スチレン	500g	500g	500g	500g
n-BMA	200g	200g	200g	200g
ジビニルベンゼン	5.0g	7.0g	5.0g	6.0g
BPO	18g	20g	18g	15g
イオン交換水	1500g	1500g	1500g	1500g
ドデシルベンゼン	10g	10g	10g	10g
スルホン酸Na				
反応時間(時間)	12	12	10	7
反応温度(℃)	90	90	80	90
反応雰囲気	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂
残スチレンオリゴ マー量(ppm)	100	70	280	350

【0049】実施例及び比較例に使用したポリエステル樹脂の合成方法を以下に示す。

<ポリエステル樹脂の合成>表2記載の材料をガラス製3Lの4つ口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を取付け、マントルヒーター中で窒素気流下にて表2の各条件下で反

応させた結果、増粘し攪拌トルクが表中の各数値に到達した時点で反応温度を下げ反応を終了した。実施例としてP-1～P-3、比較例としてQ-1、Q-2を得た。

【0050】

【表2】

材料	P-1	P-2	P-3	Q-1	Q-2
ポリオキシプロピレン- (2,2)-2,2-ビス(4- ヒドロキシフェニル)プロパ ン	400	20	15	20	15
ポリオキシエチレン-(2) -2,2-ビス(4-ヒドロ キシフェニル)プロパン	350	7	20	7	20
エチレングリコール	200	13	-	13	-
プロピレングリコール	-	-	5	-	5
テレフタル酸	600	45	40	40	40
テレフタル酸ジメチル	-	-	-	-	-
ベンゼントリカルボン酸	180	-	-	-	-
ジブチル錫オキシド	2.5	-	-	-	-
無水トリメリット酸	-	15	20	18	18
攪拌トルク(kg-cm)	3.5	5.5	4.0	5.0	5.0
反応温度(℃)	190	190	190	190	190
反応時間(hr)	6	6	6	4.5	4.5
ビスフェノールA-P〇付 加体とビスフェノールA- E〇付加体の含有量 (重量%)	2.0	2.0	1.8	3.2	3.5

【0051】＜トナー製法＞表1又は/及び表2の条件よりなる樹脂100部、カルナウバワックス5部、カーボンブラック10部、金属錯塩型染料2部を二本ロールで熔融混練した。混練処方表は表3に示した。混練条件は全て150℃、20分とした。次いで、粉碎、分級を行ない、8.5μmの粉体とした。得られた粉体100部に疎水性コロイダルシリカを0.5部加え、ヘンシェルミキサーで混合し、実施例としてT-1～T-5を、比較例としてT-6～T-8のトナーを得た。

【0052】＜現像剤作成方法＞マグネタイト100部と表3のT-1～T-5及びT-6～T-8のトナー2部をターブラー混合し、現像剤とした。

【0053】＜画像評価方法＞上記で得られた現像剤をリコー製SUPERIO4000にて画像評価を実施した。この評価機は帯電ローラ、転写ベルト、クリーニングブレード、リサイクルシステムの全てを有する機構である。評価基準は以下のように定めた。

◎：特に良好

○：良好

△：やや不良

×：不良

【0054】＜定着性評価＞加熱ローラの設定温度を1

35～170℃まで5℃ずつ段階的に上昇させて、所定の箇所のマクベス濃度計による画像濃度が1.2となる複写画像を形成した。次に、これらの各温度の複写画像について砂消しゴムを装着したクロックメーターを10回擦り、その前後の画像濃度を測定し、以下の式による定着率を求めた。定着率は大きい方が定着性は良好である。

定着率(%) = (砂消しゴム10回後の画像濃度/前の画像濃度) × 100

【0055】＜転写率評価＞リコー製SUPERIO4000を使用して、画像濃度1.2となる複写画像にて、転写前後の感光体上の画像を住友3M社製メンディングテープにて剥離し、マクベス濃度計によりテープの濃度を測定し、以下の式による転写率を求めた。転写率は大きい方が転写性は良好である。

転写率(%) = (転写後の濃度/前の濃度) × 100

【0056】＜ドラム上地汚れ＞リコー製SUPERIO4000を使用して、クリーニング後の感光体上の画像を住友3M社製メンディングテープにて剥離し、マクベス濃度計によりテープの濃度を測定した。数字は小さい方がクリーニング性は良好である。

【0057】＜現像部ホッパー内トナー流動性＞リコー

30

40

50

製SUPERIO4000を使用して、現像部ホッパー内トナーのかさ密度を測定した。リサイクル前のトナー（補給トナー）のかさ密度に対し、現像部ホッパー内トナーが（リサイクルトナーを含有するトナー）30%以上かさ密度が増大したものを×、20～30%増大した*

*ものを△、10%～20%の増大を○、10%未満の増大を◎とした。

【0058】

【表3】

評価 トナー	使用したレジン		トナーのレジン比率(重量%) ポリエステル:スチレンアクリル		トナー分析値	
	ポリ エステル	スチレン アクリル	ポリ エステル	スチレン アクリル	*1	スチレン オリゴマー(ppm)
実 施 例	T-1	P-1	—	100	0	2.0
	T-2	P-1	A-1	80	20	1.8
	T-3	P-2	A-2	60	40	1.0
	T-4	P-3	A-2	50	50	1.5
	T-5	P-2	A-1	90	10	2.0
比 較 例	T-6	Q-1	—	100	0	3.0
	T-7	Q-2	B-1	80	20	2.5
	T-8	Q-1	B-2	40	160	3.2

評価 トナー	定着性	転写率	ドラム上 地汚れ	現像部ホッパー内 トナー流動性	画像 中抜け	地汚れ
実 施 例	T-1	◎	85	0.032	○	○
	T-2	○	90	0.040	◎	◎
	T-3	○	89	0.020	◎	◎
	T-4	○	93	0.018	◎	◎
	T-5	○	90	0.030	○	○
比 較 例	T-6	◎	78	0.050	△	△
	T-7	○	72	0.045	△	△
	T-8	△	70	0.061	×	×

*1) ビスフェノールA-PO付加体とビスフェノールA-EO付加体の

含有量の合計(重量%)

評価基準

◎: 特に良好

○: 良好

△: やや不良

×: 不良

【0059】

【発明の効果】以上、詳細且つ具体的な説明より明らか
なように、本発明のトナー及び画像形成方法を用いるこ
とにより、長期に良好な転写性、クリーニング性、トナ
ーリサイクル性を有した画像欠陥のない良好な画像を提
供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の画像形成装置の一例を示す断面図であ
る。

【符号の説明】

1 像担持体

2 帯電ローラ

3 像露光系

4 現像ローラ

5 転写ローラ

6 分離チャージャー

7 クリーニング前チャージャー

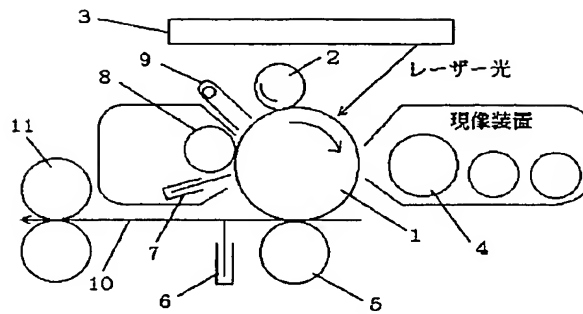
8 クリーニングブレード

9 除電ランプ

10 転写シート

11 定着装置

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 植田 英之
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内

(72)発明者 杉本 正一
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内

(72)発明者 宮元 聡
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内

(72)発明者 内野倉 理
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内

(72)発明者 梶原 保
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA08 CA04 CA08 CB13
 CB18 DA07 EA07 FC01
 2H034 BF00 CA00 CB00